

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 958.473

N° 1.377.939

Classification internationale :

C 07 c

**Procédé pour la séparation de l'acrylonitrile et de l'acide cyanhydrique à partir de mélanges par distillation.**

Société dite : KNAPSACK-GRIESHEIM AKTIENGESELLSCHAFT résidant en République Fédérale d'Allemagne.

**Demandé le 26 décembre 1963, à 14<sup>h</sup> 14<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 28 septembre 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 45 de 1964.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 16 janvier 1963, sous le n° K 48.710, au nom de la demanderesse.)

La présente invention a pour objet un procédé de distillation pour la récupération de l'acrylonitrile et de l'acide cyanhydrique purs à partir d'un mélange d'acrylonitrile brut contenant encore de l'acroléine, de l'acroléine-cyanhydrine et de l'eau comme produits secondaires.

On a déjà décrit la préparation de l'acrylonitrile en faisant réagir du propylène ou de l'acroléine avec de l'ammoniac et de l'oxygène moléculaire en phase gazeuse en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs utilisés dans ce procédé comprennent les métaux suivants ou leurs oxydes, que l'on peut utiliser seuls ou en combinaisons et, le cas échéant, en combinaison avec l'acide phosphorique : thorium, molybdène, vanadium, étain, chrome, tungstène, cobalt, fer, manganèse, nickel, cuivre, bismuth, titane, zinc, cadmium, argent, or, plomb, niobium, tantale, uranium et cérium. Dans ces procédés, on obtient en général l'acrylonitrile brut et l'acide cyanhydrique formé pendant la réaction sous la forme d'une solution aqueuse en lavant les produits de réaction gazeux, de préférence après neutralisation de l'ammoniac n'ayant pas réagi, par exemple par l'acide sulfurique dilué, avec un solvant approprié, par exemple l'eau. Puis on traite la solution aqueuse ainsi produite de la manière classique dans une colonne d'entraînement combinée, de préférence, avec un dispositif d'extraction approprié, pour séparer la majeure partie de l'eau comme produit dans l'alambic tout en obtenant un mélange d'acrylonitrile et d'acide cyanhydrique comme produit de tête. Outre l'eau, ce dernier contient, comme produits secondaires, des quantités variées d'acroléine n'ayant pas réagi ou étant formé, ainsi que l'acroléine-cyanhydrine obtenue par synthèse de la cyanhydrine à partir de l'acide cyanhydrique et l'acroléine.

Jusqu'ici, il n'était pas possible d'éliminer com-

plètement les produits secondaires ou impuretés de l'acrylonitrile et de l'acide cyanhydrique par distillation fractionnée. L'isolement de l'acrylonitrile pur s'est en particulier révélé assez difficile, car l'acroléine-cyanhydrine restant comme impureté dans l'acrylonitrile brut après séparation de l'acide cyanhydrique se décompose de nouveau, lors de la distillation de l'acrylonitrile, en acide cyanhydrique et en aldéhyde, qui apparaissent ensuite dans la distillation.

La présente invention, d'une manière inattendue, a pour objet un procédé permettant d'éviter les difficultés déjà signalées et de préparer de l'acrylonitrile ayant une pureté suffisante répondant aux exigences qui lui sont imposées pour la préparation de polymères d'acrylonitrile parfaits.

On a trouvé que l'on peut purifier d'une manière parfaite des mélanges d'acrylonitrile et d'acide cyanhydrique, qui contiennent une quantité d'eau correspondant à sa solubilité, ainsi que de l'acroléine et de l'acroléine cyanhydrine comme impuretés — brièvement désignés sous l'expression « acrylonitrile brut » — en stabilisant l'acrylonitrile brut avec environ 0,1 à 5 parties en poids de phénothiazine par mille parties d'acrylonitrile brut, puis en le distillant dans une première colonne et en retirant de l'acide cyanhydrique pur à la tête de la colonne. Au reflux dans cette colonne on ajoute, par mille parties, environ 0,1 à 5 parties en poids d'acide phosphorique en fixant ainsi le stade de réaction atteint : « acroléine + acide cyanhydrique → acroléine-cyanhydrine » et en évitant une réaction inverse. Le produit obtenu dans le fond de la première colonne, qui se décompose en deux phases, est séparé de sa couche aqueuse, puis envoyé à une seconde colonne, dans laquelle on déshydrate l'acrylonitrile tout en obtenant l'eau et l'acroléine en tant qu'impuretés comme produits de tête.

64 2191 0 73 663 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

te. Dans la partie inférieure de la seconde colonne, l'acrylonitrile déshydraté est additionné de nouveau par mille parties, de 0,05 à 1 partie en poids d'acide phosphorique pour stabiliser l'acroléine-cyanhydrine, on le retire au plateau le plus inférieur dans la colonne et on le débarrasse de l'acroléine-cyanhydrine résiduaire en le soumettant à la distillation dans une troisième colonne.

Le produit obtenu dans l'alambic de la troisième colonne est renvoyé à la seconde colonne, dans laquelle on concentre, outre l'acrylonitrile, l'acroléine-cyanhydrine à un taux allant jusqu'à 45 % en poids.

Cette concentration achevée, on enlève le produit de la partie inférieure de la seconde colonne et on l'introduit dans un évaporateur à couche mince fonctionnant sous pression réduite et on le sépare en acrylonitrile et en acroléine-cyanhydrine. On renvoie l'acrylonitrile dans la seconde colonne, tandis qu'on peut transformer l'acroléine-cyanhydrine en acrylonitrile et en acide cyanhydrique supplémentaires par le procédé décrit dans la demande de brevet français du 9 septembre 1963 pour « Procédé de transformation de l'acroléine-cyanhydrine ».

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé pour la séparation par distillation de l'acrylonitrile et de l'acide cyanhydrique à partir d'un mélange d'acrylonitrile brut contenant de l'acide cyanhydrique, de l'acroléine, de l'acroléine-cyanhydrine et de l'eau, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on enlève de l'acide cyanhydrique pur par distillation à la pression atmosphérique à la partie supérieure d'une première colonne de distillation à partir d'acrylonitrile brut stabilisé avec de la phénothiazine et de l'acide phosphorique, tandis qu'on refroidit d'abord le produit obtenu dans la partie inférieure de la première colonne de distillation, puis on le sépare, dans une zone de séparation, en deux phases, on élimine la phase aqueuse, on introduit la phase contenant l'acrylonitrile dans une seconde colonne fonctionnant sous pression réduite, dans laquelle on élimine par distillation un mélange se décomposant en deux phases après refroidissement, dont on élimine la phase aqueuse inférieure contenant la majeure partie de l'acroléine, tandis qu'on renvoie la phase contenant l'acrylonitrile du second stade de distillation, on élimine, sur la partie inférieure du second stade de distillation, un mélange vapeur-liquide déshydraté et constitué par l'acrylonitrile et environ 1 % en poids d'acroléine-cyanhydrine et on l'introduit dans un troisième stade de distillation.

Les deux phases aqueuses inférieures éliminées dans les deux stades de séparation des phases sont envoyées, de préférence, à une zone d'entraînement reliée en série avec le premier stade de distillation, en récupérant dans la zone d'entraînement le mélange d'acrylonitrile brut de la solution aqueuse

diluée par entraînement habituel, de préférence par distillation extractive.

Dans le second stade de distillation, on maintient de préférence, une pression d'environ 400 mm de mercure, une température de fond d'environ 75 °C. et une température de tête d'environ 55 °C. A peu près à la moitié de la hauteur du second stade de distillation, on peut encore introduire une quantité supplémentaire d'acide phosphorique anhydre pour stabilisation.

Dans le troisième stade de distillation, on obtient l'acrylonitrile pur sous une pression réduite, comme produit de tête, tandis qu'on renvoie en continu le produit de fond contenant de l'acrylonitrile et de l'acroléine-cyanhydrine au second stade de distillation.

Du second stade de distillation, on enlève le produit de fond en continu, en règle générale à une composition d'environ 45 % en poids d'acroléine-cyanhydrine et de 55 % en poids d'acrylonitrile pour le faire passer à travers un évaporateur à couches minces et le séparer ainsi sous pression réduite en un produit de tête contenant environ 93 % en poids d'acrylonitrile et 7 % en poids d'acroléine cyanhydrine, que l'on fait retourner au second stade de distillation, et en un produit de fond contenant environ 7 % en poids d'acrylonitrile et 93 % en poids d'acroléine-cyanhydrine, que l'on enlève pour une utilisation différente.

Dans le troisième stade de distillation, on maintient, de préférence, une pression d'environ 350 mm de mercure, une température de fond d'environ 65 °C et une température de tête d'environ 52 °C.

Le schéma d'écoulement annexé illustre un mode de mise en œuvre du procédé conforme à la présente invention que l'on décrit dans l'exemple qui suit :

A une température élevée, on fait passer un mélange de propylène, d'ammoniac, et d'air sur un catalyseur pour préparer l'acrylonitrile en phase gazeuse. Puis on neutralise, par l'acide sulfurique dilué, le gaz de réaction obtenu contenant de l'acrylonitrile, de l'acide cyanhydrique et de l'acroléine dans un rapport en poids de 33 : 6,2 : 1 pour éliminer l'ammoniac à une température de 90 °C. à laquelle ces trois composants ne sont pas encore absorbés et on le lave par l'eau pour obtenir une solution aqueuse contenant 2 % en poids d'acrylonitrile. On soumet la solution aqueuse ainsi obtenue à la distillation par extraction de la manière habituelle dans une colonne d'entraînement pour récupérer l'acrylonitrile brut constitué par 75,6 % d'acrylonitrile, 13,6 % d'acide cyanhydrique, 1,0 % d'acroléine, 1,9 % d'acroléine-cyanhydrine et 7,9 % d'eau. On le stabilise avec 1 partie en poids de phénothiazine par 1 000 parties d'acrylonitrile brut pour éviter la polymérisation de l'acrylonitrile et

de l'acroléine et on l'envoie par la conduite (1) au 21<sup>e</sup> plateau de la colonne I (2) comprenant 32 plateaux. Pour stabiliser l'acide cyanhydrique et éviter la décomposition de l'acroléine-cyanhydrine, on ajoute au système par le réfrigérant (3) 1,4 partie en poids d'acide phosphorique pur par 1 000 parties en poids d'acrylonitrile brut. On enlève l'acide cyanhydrique à plus de 99 % à la pression atmosphérique à la tête de la colonne I (2) à une température de fond de 72 °C et à une température de tête de 27 °C pour un rapport de reflux de 2 : 1. On envoie le produit de fond de la colonne I (2) par le réfrigérant (4) au récipient séparateur (5) dans lequel on peut le séparer en deux phases par suite de la solubilité déplacée de l'eau grâce à l'élimination de l'acide cyanhydrique par distillation. On introduit la phase aqueuse inférieure par la conduite (11) dans une colonne d'entraînement servant à la fois à la distillation par extraction, et on envoie la phase supérieure contenant l'acrylonitrile à la colonne II (6). Cette dernière phase est constituée par 92,6 % d'acrylonitrile, 1,2 % d'acroléine, 2,3 % d'acroléine-cyanhydrine et 3,9 % d'eau. On l'introduit au vingt-huitième plateau de la colonne II (6) comprenant 31 plateaux. A la tête de cette colonne, on obtient l'acroléine contenu dans le produit chargé comme distillat ensemble avec l'azéotrope acrylonitrile/eau, que l'on sépare en deux phases dans le récipient séparateur (10). A travers la conduite (11) on renvoie la phase aqueuse inférieure contenant la majeure partie de l'acroléine à la colonne d'entraînement, tandis qu'on renvoie la phase supérieure contenant l'acrylonitrile à la colonne II (6) à travers le siphon. Le rapport en volume de la phase supérieure retournée à la phase aqueuse éliminée est égal à 45 : 1. On maintient la température de fond de 75 °C et la température de tête de 55 °C dans la colonne maintenue sous une pression de 400 mm de mercure dans des limites étroites, car l'acroléine-cyanhydrine commence de se décomposer à une température plus élevée (supérieure à 85 °C). Afin d'éviter la décomposition de la cyanhydrine, on ajoute une petite quantité supplémentaire d'acide phosphorique pur au dix-septième plateau de la colonne II (6), c'est-à-dire 0,1 partie en poids d'acide phosphorique à 100 % par 1 000 parties en poids du produit introduit dans la colonne II. On enlève de l'acrylonitrile déshydraté sous la forme d'un mélange vapeur-liquide à 99 % d'acrylonitrile et à 1 % d'acroléine-cyanhydrique au plateau le plus inférieur de la colonne II (6) et on l'envoie par la conduite (12) au onzième plateau de la colonne de purification III (7), comprenant 23 plateaux. Dans la colonne III (7), on obtient l'acrylonitrile pur comme le distillat à des températures de distillation de 65 °C dans l'alambic et de 52 °C dans la tête de la colonne, une pression de

350 mm de mercure et un rapport de reflux égal à 1 : 1. Dans le fond de la colonne III (7), on obtient un produit contenant 25 % en poids d'acroléine-cyanhydrine et 75 % en poids d'acrylonitrile, que l'on élimine continuellement pour l'introduire par la conduite (8) dans la colonne II (6). Dans le fond de la colonne II (6), on obtient un produit contenant 45 % en poids d'acroléine-cyanhydrine et 55 % en poids d'acrylonitrile que l'on envoie en continu par la conduite (13) à un évaporateur à couches minces (9), dans lequel on le sépare, à une température de 80 °C et sous une pression de 200 mm de mercure, en un produit de tête contenant 93 % en poids d'acrylonitrile et 7 % en poids d'acroléine-cyanhydrine, qui s'écoule par la conduite (14) dans la colonne II (6), et en un produit de fond contenant 7 % en poids d'acrylonitrile et 93 % en poids d'acroléine-cyanhydrine, que l'on peut introduire par la conduite (15) dans le réacteur chargé du propylène, de l'ammoniac et de l'air.

L'acrylonitrile obtenu par le procédé conforme à la présente invention convient parfaitement à la polymérisation et à la copolymérisation. Il contient 99,9 % d'acrylonitrile, des traces d'impuretés et répond à toutes les exigences que l'on pourrait lui imposer quant à sa pureté.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé pour la séparation par distillation de l'acrylonitrile et de l'acide cyanhydrique à partir d'un mélange d'acrylonitrile brut contenant de l'acide cyanhydrique, de l'acroléine, de l'acroléine-cyanhydrine et de l'eau, ledit procédé étant caractérisé par les points suivants, considérés isolément ou en combinaisons diverses :

a. On stabilise l'acrylonitrile brut avec de la phénothiazine et de l'acide phosphorique puis on élimine l'acide cyanhydrique pur par distillation à la tête d'un premier stade de distillation à la pression atmosphérique, on refroidit le produit de fond et on le sépare alors dans une zone de séparation en deux phases comprenant une phase aqueuse et une phase contenant l'acrylonitrile, on élimine ladite phase aqueuse et on envoie ladite phase contenant l'acrylonitrile à un second stade de distillation fonctionnant sous pression réduite, dans lequel il passe à la tête un mélange se décomposant, après refroidissement, en deux phases, dont on élimine la phase aqueuse inférieure contenant la majeure partie de l'acroléine et dont on renvoie la phase contenant l'acrylonitrile au second stade de distillation, tandis qu'on élimine, sur la partie inférieure du second stade de distillation, un mélange vapeur-liquide déshydraté constitué par l'acrylonitrile et environ 1 % en poids d'acroléine-cyanhydrine pour l'introduire dans un troisième stade de distillation;

b. On envoie les phases aqueuses inférieures éliminées dans les deux stades de séparation des phases à un stade d'entraînement relié en série avec le premier stade de distillation, en récupérant dans le stade d'entraînement le mélange d'acrylonitrile brut d'une solution aqueuse diluée par entraînement, de préférence par distillation extractive;

c. Dans le second stade de distillation, on maintient une pression d'environ 400 mm de mercure, une température de fond d'environ 75 °C et une température de tête d'environ 55 °C;

d. A peu près à la moitié de la hauteur du second stade de distillation on introduit une quantité supplémentaire d'acide phosphorique anhydre pour stabilisation;

e. Dans le troisième stade de distillation, on récupère, à la tête et sous pression réduite, l'acrylonitrile pur, tandis qu'on renvoie continuellement le produit de fond constitué par de l'acrylonitrile et de l'acroléine-cyanhydrine au second stade de distillation;

f. Du second stade de distillation on enlève continuellement le produit de fond à une composition d'environ 45 % en poids d'acroléine-cyanhydrine et d'environ 55 % en poids d'acrylonitrile on le fait passer sur un évaporateur en couches minces, dans lequel on le sépare, sous pression réduite, en un produit de tête à environ 93 % en poids d'acrylonitrile et 7 % en poids d'acroléine-cyanhydrine, que l'on renvoie au second stade de distillation, et en un produit de fond à environ 7 % en poids d'acrylonitrile et 93 % en poids d'acroléine-cyanhydrine, que l'on élimine pour une utilisation différente;

g. Dans le troisième stade de distillation, on maintient une pression d'environ 350 mm de mercure, une température de fond d'environ 65 °C et une température de tête d'environ 52 °C.

Société dite : KNAPSACK-GRIESHEIM  
AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

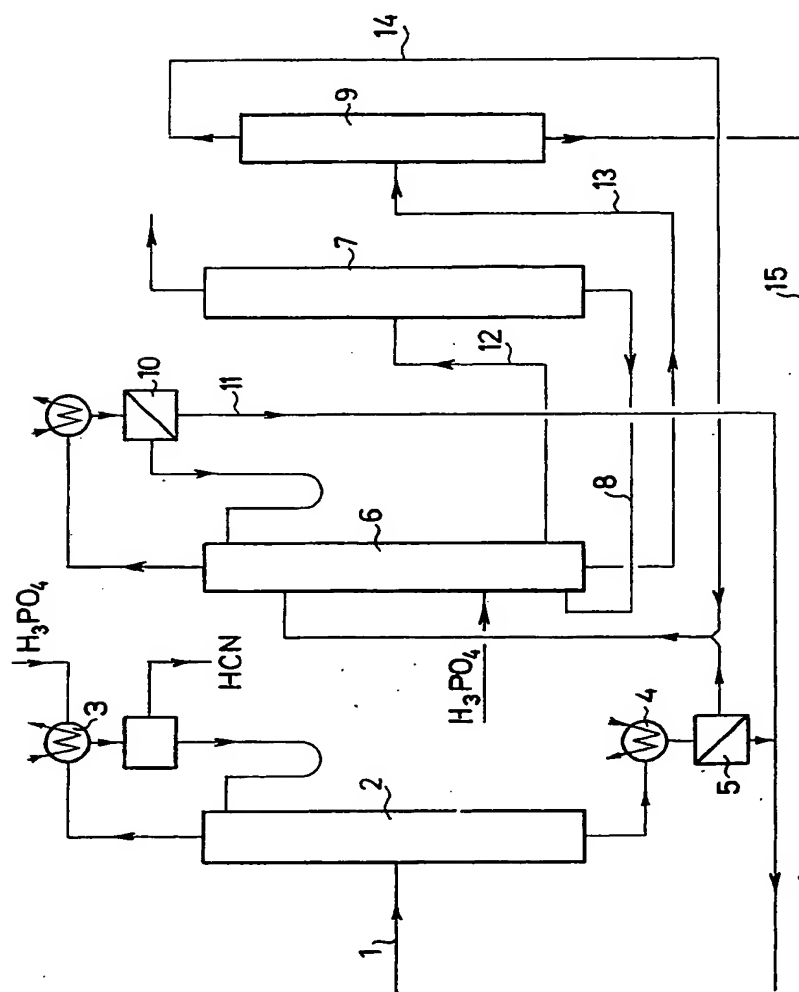
BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD

N° 1.377.939

Société dite :  
Knapsack-Griesheim Aktiengesellschaft

Pl. unique

20



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100